

# MANUFACTURE OF ELECTROLUMINESCENCE LUMINOUS ELEMENT

Publication Number: JP-A 2- 044691

Publication date: 1990-02-14

Inventor(s): SHINOHARA YOSHINORI; others: 01

Applicant(s):: MITSUBISHI MINING & CEMENT CO LTD

Application Number: JP 63(1988)-193408

Filed Date: 1988-08-04

Priority Number(s):

IPC Classification: H05B33/10 ; H05B33/04 ; H05B33/22

## Abstract

**PURPOSE:** To obtain a luminous element having a high contrast and drivable with low voltage by using a green sheet consisting of a dielectric for an insulated substrate and a green sheet consisting of a ferroelectric substance having a prescribed dielectric constant for a ferroelectric layer.

**CONSTITUTION:** A green sheet consisting of a dielectric to be used for a ceramic substrate and a green sheet consisting of a ferroelectric substance having a dielectric constant not less than 10000 are formed. Next, a metal conductor is printed at least on one of the green sheets consisting of a dielectric to be used as an insulated substrate 4, a required number of green sheets including the green sheets having a printed metal conductor are laminated, green sheets of the ferroelectric substance are laminated on the green sheet surface where a printed electrode 5 is exposed for being press-molded and fired in order to form the ceramic substrate having the ferroelectric substance layer 3 having the thickness not less than 50 $\mu$ m. Thereby, a luminous element being luminous with low voltage while having a high contrast.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-44691

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月14日

H 05 B 33/10  
33/04  
33/22

7254-3K  
7254-3K  
7254-3K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 エレクトロルミネセンス発光素子の製造方法

⑯ 特 願 昭63-193408

⑰ 出 願 昭63(1988)8月4日

⑱ 発 明 者 薩 原 毅 典 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉱業セメント株式会社セラミックス研究所内  
⑲ 発 明 者 平 岡 春 生 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉱業セメント株式会社セラミックス研究所内  
⑳ 出 願 人 三菱鉱業セメント株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目5番1号  
㉑ 代 理 人 弁理士 中 島 幹 雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

エレクトロルミネセンス発光素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) セラミック基板を有する電極と、透明電極との間に強誘電体層および発光層を有するエレクトロルミネセンス発光素子の製造方法において、  
(a) 前記セラミック基板を構成する誘電体からなる少なくとも1つのグリーンシートと、誘電率10000以上を有する強誘電体とからなるグリーンシートを形成する工程、

(b) 前記誘電体からなるグリーンシートのうちの少なくとも1つに金属ペーストを印刷する工程、

(c) 続いて前記印刷済電極を有するグリーンシートを含む前記グリーンシートを積層し、さらに該印刷済電極が露出しているグリーンシート面に、前記強誘電体からなるグリーンシートを積層し、加圧成形し、ついでその成形体を焼成して、厚さが50μm以下の強誘電体層を有するセラミッ

ク基板を形成する工程、

(e) 前記強誘電体層の上に発光層を設け、さらにこの発光層の上に透明電極の層を設ける工程、  
の上記(a)～(e)の工程からなるエレクトロルミネセンス発光素子の製造方法、

(2) 強誘電体が鉛系ペロブスカイト構造を有し、かつ黒色あるいは暗褐色を呈することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエレクトロルミネセンス発光素子の製造方法、

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、エレクトロルミネセンス発光素子の製造方法に関し、更に詳しくは低電圧で発光して、例えば電子機器等の表示装置として好都合に使用することができるエレクトロルミネセンス発光素子の製造方法に関するものである、

〔従来の技術〕

エレクトロルミネセンス発光素子は、基本的に一方が透明電極である2つの電極間にInS層の如き発光層および誘電体を配置して形成されてい

るもので、例えば特開昭53-146396号公報において、絶縁基板であるガラス基板にITO膜からなる透明電極、誘電体層、発光層、誘電体層および電極の層を、薄膜技術(例えば蒸着法、CVD法、スパッタリング法等)を用いて順次被覆するか、あるいは絶縁基板として焼結アルミナ基板の如きセラミック基板に導電ペーストを印刷して電極を形成し、この上に強誘電体のグリーンシートを積層した後、この積層体を焼成して下部絶縁層を形成させ、ついでこの絶縁層に発光層および透明電極の層を薄膜技術を用いて順に被覆して、前記エレクトロルミネセンス発光素子を製造する方法が示されている。

特に後者の製造方法では、絶縁層の誘電率が10000以上あるので、50V程度の低電圧を用いて駆動することができることが示されている。

#### 【発明が解決しようとする問題点】

しかしながら、一般にエレクトロルミネセンス発光素子を低電圧を用いて駆動するには、誘電体

と強誘電体のグリーンシートを積層した後、この積層体を焼成して絶縁層を形成した場合には、異なる2種類の材料が反応して、強誘電体層の誘電率を低下させてしまい、したがって強誘電体層に高誘電率を得ることが難しいばかりでなく、アルミナ等の絶縁基板のグリーンシートと強誘電体のグリーンシートとの物性の違いにより両者間の接着を十分に得ることができないという欠点もある。

そこで、本発明者等は、前述の問題点について種々検討した結果、絶縁基板および強誘電体層の両方を、共に鉛系ペロブスカイト構造を有し、かつ誘電率が10000以上の呈色あるいは暗褐色を呈する強誘電体のグリーンシートを用いるか、あるいはその一方である絶縁基板として強誘電体層と反応し難く、しかも強誘電体層の誘電率よりも低誘電率を有するグリーンシートを用いることにより、低電圧で発光して高コントラストを有するエレクトロルミネセンス発光素子を製造することができることを発見した。

層が高静電容量を有することが必要であるが、前述の如く絶縁基板としてガラス基板を用いたものでは、誘電体層を薄膜技術を用いて形成しているため、高誘電率のものが得られない。そこで薄膜技術を用いて得られる誘電体層に高静電容量を持たせるために、該誘電体層の厚さを薄くすることが行われているが、このように誘電体層の厚さを薄くすると高静電容量を得ることができる反面、耐電圧が低下するという問題が発生するので好ましくない。

また、絶縁基板として焼結アルミナ基板の如きセラミック基板を用いるタイプのものでは、該セラミック基板上に強誘電体のグリーンシートを積層した後、この積層体を焼成して絶縁層を形成しているが、この製造方法は一度焼成した絶縁基板に、さらに焼成するためのグリーンシートを焼結しているの、2回の焼成を必要とし、製造工程が繁雑となり、かつコストもかかって好ましくない。

さらにアルミナ等の絶縁基板のグリーンシート

したがって、本発明は、上述の発見に基づいてなされたものであって、本発明の目的は、高コントラストを有するエレクトロルミネセンス発光素子を簡単な方法で得ることができ、しかも低電圧で発光することができるエレクトロルミネセンス発光素子の製造方法を提供することにある。

#### 【問題点を解決するための手段】

本発明の前記目的は、セラミック基板を有する電極と、透明電極との間に強誘電体層および発光層を有するエレクトロルミネセンス発光素子の製造方法において、

(a) 前記セラミック基板を構成する誘電体からなる少なくとも1つのグリーンシートと、誘電率10000以上を有する強誘電体とからなるグリーンシートを形成する工程、

(b) 前記誘電体からなるグリーンシートのうちの少なくとも1つに金属ペーストを印刷する工程、

(c) 続いて前記印刷済電極を有するグリーンシートを含む前記グリーンシートを積層し、さら

に印刷済電極が露出しているグリーンシート面に、前記強誘電体からなるグリーンシートを積層し、加圧成形し、ついでその成形体を焼成して、厚さが $50\mu\text{m}$ 以下の強誘電体層を有するセラミック基板を形成する工程、

(e) 前記強誘電体層の上に発光層を設け、さらにこの発光層の上に透明電極の層を設ける工程、  
の上記(a)~(e)の工程からなるエレクトロルミネセンス発光素子の製造方法および前記強誘電体が鉛系ペロブスカイト構造であって、しかも黒色あるいは暗褐色を呈するものである前記のエレクトロルミネセンス発光素子の製造方法によって達成された。

#### [発明の具体的な説明]

以下本発明を具体的に説明する。

まず、本発明に用いられる強誘電体は鉛系ペロブスカイト構造を有し、誘電率が10000以上であって、しかも黒色あるいは暗褐色を呈するものであり、具体的には、例えば $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{PbZrO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3})\text{O}_3$ 、

ミナ系、酸化チタン系、チタン酸マグネシウム系、酸化珪素系、また強誘電体成分としては、誘電率が10000以上であって、具体的には例えば $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{PbZrO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 等およびこれらの固溶体等が挙げられる。

本発明において絶縁基板として用いられるグリーンシートの厚さは、特に制限はないが、通常 $100\sim 800\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

本発明において、強誘電体のグリーンシートに用いられる材質と絶縁基板として用いられるグリーンシートに用いられる材質とは、同一材料を用いることが好ましい。

本発明において絶縁基板として用いられる少なくとも1つのグリーンシートには、必要な金属導体を印刷することができる。金属導体はAgペースト、Ag/Pdペースト等を適宜用いることができる。

本発明においては、前述の如くして得られた強誘電体のグリーンシートおよび絶縁基板として用

$\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 等およびこれらの固溶体等が挙げられる。

強誘電体のグリーンシートの形成は、この技術分野において通常用いられる方法で行われ、例えば強誘電体の粉末、有機溶媒、可塑剤、有機バインダー等を混練して得られた泥しょう物をドクターブレード等を用いて長尺とし、所望の長さに切断してグリーンシートにする。

本発明において用いられるグリーンシートの厚さは、 $70\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $20\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ にするのがよい。グリーンシートの厚さが $70\mu\text{m}$ より大きいと、所望の低電圧が得られない。またその厚さが $20\mu\text{m}$ より小さい場合は、グリーンシートの形成が困難となるばかりでなく、耐電圧が低下する傾向があり、好ましくない。

本発明において絶縁基板として用いられるグリーンシートは、通常セラミック基板として用いられるものであれば、そのいずれのものでも用いることができ、例えば誘電体成分としては、アル

用いられる少なくとも1つは金属導体が印刷されたグリーンシートを必要枚数積層した後、得られた積層体をこの技術分野において通常用いられる方法(例えば $800^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ で焼成する)で焼成することによって強誘電体層を有するセラミック基板を製造する。

このようにして得られた強誘電体層を有するセラミック基板は、黒色~暗褐色を呈している。

つづいて前記強誘電体層を有するセラミック基板の強誘電体層上に発光層および透明電極の層を薄膜技術を用いて順に積層するが、発光層としては、金属をドーブした蛍光体が用いられ、例えば $\text{ZnS:Cu,Cl}$ (青緑)、 $\text{ZnS:Cu,I}$ (紫)、 $\text{ZnS:Cu,Al}$ (緑)、 $\text{ZnS:Cu}$ (赤)、 $\text{ZnS:Mn}^{2+}$ (黄橙)、 $\text{ZnS:TbF}_3$ (緑)、 $\text{ZnS:EuF}_3$ (赤)、 $\text{ZnS:SmF}_3$ (赤)、 $\text{ZnS:PrF}_3$ (青緑)、 $\text{CaS:EuF}_3$ (赤)、 $\text{SrS:Ce}$ (青緑)等が挙げられ、これらは通常この技術分野において用いられているものである。

発光層の厚さは、 $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$ が好ましい。

透明電極としては、ITO( $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$ )の透明な

導電性被膜の  $0.1\mu\text{m}$  前後の厚さの層が用いられる。

これらの層を形成する膜形成技術には、蒸着法、スパッタ法、CVD法、特にMOCVD法、PVD法等があり、この技術分野において慣用されているものを利用することができる。

このようにして得られたエレクトロルミネセンス発光素子は、強誘電体層の厚さが  $70\mu\text{m}$  以下、好ましくは  $20\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$  であるので、該発光素子の発光開始電圧は  $30\text{V} \sim 50\text{V}$  という低い電圧で使用する事ができ、しかも前記強誘電体層が黒色～暗褐色を呈しているので、発光状態が良好で、しかも高コントラストのものが得られる。

本発明の方法によって製造されたエレクトロルミネセンス発光素子は、電子機器の表示装置として用いられ、この時計器などの文字盤、表示板、表札、郵便灯、誘導灯、下足灯等に用いられる。

#### 【実施例】

つぎに、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説

明を製造した。この積層体を  $1000^\circ\text{C}$  で焼成することにより強誘電体層を有するセラミック基板が得られた。

このようにして得られた強誘電体層を有するセラミック基板の強誘電体層の厚さは  $50\mu\text{m}$  であり、その強誘電体層の表面は黒色～暗褐色を呈していた。また誘電率は  $12000$  あった。

つぎにエレクトロルミネセンス発光素子を形成するために、発光層として  $\text{Mn}$  をドーブした  $2\text{MnS}$  をスパッタリング法により  $0.8\mu\text{m}$  の厚さに形成し、つづいてこの発光層の上に同じスパッタリング法を用いて  $\text{ITO}$  膜 ( $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ ) である透明な導電性被膜を  $0.2\mu\text{m}$  の厚さに形成した。

このようにして得られたエレクトロルミネセンス発光素子は  $30\text{V}$  から発光を開始し、高コントラストの表示が得られた。

#### 【発明の効果】

本発明においては、絶縁基板および強誘電体層の両方を、共に鉛系ペロブスカイト構造を有し、かつ誘電率が  $10000$  以上の黒色あるいは暗褐色

を有するが、本発明はこの実施例に限定されない。

#### 実施例

$(\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})[\text{Ti}_{0.9}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})_{0.1}]0$  の組成で示される鉛系ペロブスカイト粉末  $100$  重量部、有機溶媒（エタノール、n-ブタノール） $50$  重量部、フタル酸ジブチル  $3$  重量部およびポリビニルブチラール  $3$  重量部を十分混練した。得られた泥しょう物の  $1$  部をドクターブレードを用いて厚さ  $80\mu\text{m}$  の長尺状物を形成し、これを切断して強誘電体層として用いられるグリーンシートを作製した。

次に前記の泥しょう物の残部から、同様にして厚さ  $300\mu\text{m}$  の絶縁基板用のグリーンシートを作製し、つづいてこの絶縁基板用のグリーンシートにスルーホールを形成した後、該グリーンシートに  $\text{Ag/Pd}$  ペーストの回路パターンを印刷した。

まずこのようにして得られた印刷済のグリーンシートを  $2$  枚重ねた後、この上に前記の強誘電体層として用いられるグリーンシートを重ね、ついで該積層体を熱圧着して強誘電体層を有する積層

体を製造した。この積層体を  $1000^\circ\text{C}$  で焼成することにより強誘電体層を有するセラミック基板が得られた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の製造方法で製造されたエレクトロルミネセンス発光素子を示す断面図である。

#### 符号の説明

- |            |           |
|------------|-----------|
| 1 : 透明電極、  | 2 : 発光層、  |
| 3 : 強誘電体層、 | 4 : 絶縁基板、 |
| 5 : 内部電極、  |           |

特許出願人  
代理人 弁理士  
弁理士

三菱電機セメント株式会社  
中 島 幹 雄  
宮 安 恒 文

第 1 図

